

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60—15441

⑤ Int. Cl.⁴
C 08 J 7/04
B 29 C 71/04
// B 32 B 27/28
C 09 D 3/727
5/00

識別記号
C E S

庁内整理番号
7446—4F
6652—4F
7112—4F
6516—4J

④ 公開 昭和60年(1985)1月26日

発明の数 1
審査請求 未請求

1 0 2

(全 7 頁)

⑭ 成形物の被覆方法

横浜市神奈川区片倉町724番地

⑮ 特 願 昭58—123419

⑮ 出 願 人 土原豊治

⑯ 出 願 昭58(1983)7月8日

横浜市神奈川区片倉町724番地

⑰ 発 明 者 土原豊治

⑰ 代 理 人 弁理士 内田明 外 1 名

明 細 書

1. 発明の名称

成形物の被覆方法

2. 特許請求の範囲

成形物の表面に、(1)エポキシ(メタ)アクリレート、ポリウレタン(メタ)アクリレート、ポリオレフィングリコール(メタ)アクリレートまたはポリエステル(メタ)アクリレート、(2)ビニル単量体および(3)光重合開始剤とからなる組成物を塗布し、次いで該塗膜に紫外線を照射して硬化させることを特徴とする成形物の被覆方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、成形物の被覆方法に関し、さらに詳細には成形物の表面に、特定の(メタ)アクリル変性のオリゴマー、ビニル単量体および光重合開始剤とからなる組成物を塗布し、紫外線を照射して塗膜を硬化させる成形物の被覆方法、特にポリオレフィン成形物のガスバリアー性の改良方法に関する。

従来、プラスチックのフィルム、シート、容器などのガスバリアー性を改良するためには、ガスバリアー性に優れる樹脂、例えばエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂などとドライラミネーションや押出成形などによる積層物とする方法、あるいは塩化ビニリデン共重合体をエマルジョン重合のラテックス形態で担体フィルム、容器などに塗布乾燥し、被膜化することなどが行われている。

しかしながら、積層物は厚くなり、また積層分だけ薄くするためにはより高性能の素材が必要となり、さらにポリオレフィンのような非極性の樹脂は、積層樹脂との親和性が少く層間接着性を改良する工程が必要であり、工程が多くなりロスも多くコストアップとなる。一方、塩化ビニリデン共重合体を塗布する方法は、容易にガスバリアー性を付与する方法ではあるが、耐ピンホール性が必ずしも充分ではなかつた。

本発明は、従来から知られている成形物の被

覆方法、特にバリアー性を改良する方法における、このような問題点を改良する目的で種々の検討を行つた結果、特定の(メタ)アクリル変性のオリゴマーとビニル単量体とを組合せて重合させることが有効であることを見出し完成したものである。

すなわち、本発明は、成形物の表面もしくは少なくとも片面に、(1)エポキシ(メタ)アクリレート、ポリウレタン(メタ)アクリレート、ポリオレフィングリコール(メタ)アクリレートまたはポリエステル(メタ)アクリレート、(2)ビニル単量体および(3)光重合開始剤とからなる組成物を塗布し、次いで該塗膜に紫外線を照射して硬化させることを特徴とする成形物の被覆方法、特にポリオレフィン成形物のガスバリアー性および耐油性の改良方法に関するものである。

本発明における成形物としては、プラスチックのフィルム、シート、容器、織布または不織布、紙その他任意の成形物などがあげられる。

は、末端にグリシジル基を有するエポキシ樹脂とアクリル酸またはメタクリル酸などを反応させることによつて得られるもので、例えばビスフェノールA型のエポキシアクリレートがあげられる。また、ポリウレタン(メタ)アクリレートとしては、末端にイソシアネート基を有するポリウレタン樹脂に、分子中にビニル基と水酸基を有する化合物、例えば2-ヒドロキシエチルアクリレートまたはメタクリレートとを反応させたものなどがあげられる。また、ポリオレフィングリコール(メタ)アクリレートとしては、例えばポリエチレングリコールのジアクリル酸エステルもしくはジメタクリル酸エステルなどがあげられる。さらに、ポリエステル(メタ)アクリレートとしてはフタル酸無水物とジエチレングリコールからなるポリエステルをアクリル酸もしくはメタクリル酸で処理したものなどがあげられる。これら(メタ)アクリル変性のオリゴマーは混合して用いることができる。

本発明において用いられるビニル単量体とし

これらのうちでは、ポリオレフィン、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの α -オレフィンの単独重合体もしくは上記1種のモノマーと他の α -オレフィンとの共重合体またはこれらの混合物からなる成形物、例えばフィルム、シート、容器類などが好ましい。また、ポリオレフィン中にはオレフィン系のエラストマーを含んでもよい。

本発明において用いられるエポキシ(メタ)アクリレート、ポリウレタン(メタ)アクリレート、ポリオレフィングリコール(メタ)アクリレートまたはポリエステル(メタ)アクリレートとしては、分子量が300~6,000、好ましくは1,000~3,000で、2個以上の重合性官能基、すなわち重合性の二重結合を有するオリゴマーで、アクリルまたはメタアクリルの二重結合を有するものがあげられる。これらのうち、エポキシ(メタ)アクリレートとして

ては、反応性のビニル基を有する単官能性または多官能性のビニル化合物で、例えばアクリル酸およびその誘導体、スチレンおよびその誘導体、ビニルエステル、ビニルエーテル、ビニルケトンなどがあげられる。

アクリル酸およびその誘導体としては、例えばアクリル酸、アクリル酸エステル、アクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリル酸、メタクリル酸エステルなどがあげられる。スチレンおよびその誘導体としては、例えばスチレン、ハロゲン化スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、メトキシスチレン、ジビニルベンゼンなどがあげられる。ビニルエステルとしては、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニルなどがあげられる。ビニルエーテルとしては、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどがあげられる。また、ビニルケトンとしては、例えばメチルビニルケトン、エチルビニルケトンなどがあげら

れる。

これらビニル単量体のうちでは、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、アクリロニトリル、ブチルアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートなどが好ましい。なお、上記のビニル単量体は、1種または2種以上を混合して用いることができる。

本発明において用いられる光重合開始剤としては、例えばベンゾインアルキルエーテル、ベンゾフェノン、ベンゾインなどの化合物があげられる。また、必要に応じて増感剤、例えばジメチルアミノエタノール、トリフェニルホスフィン、N,N-ジメチルアニリンなどの化合物を併用することができる。

前記のエポキシ(メタ)アクリレート、ポリウレタン(メタ)アクリレート、ポリオレフィングリコール(メタ)アクリレートまたはポリエステル(メタ)アクリレート(以下オリゴマ

ーという)、ビニル単量体および光重合開始剤とからなる組成物の混合割合は、オリゴマーが5~50モル%、好ましくは10~40モル%、ビニル単量体が95~50モル%、好ましくは90~60モル%、光重合開始剤の重量がオリゴマーとビニル単量体の合計重量の0.5~2.0重量%、好ましくは1~1.0重量%である。

上記の組成物においてオリゴマーの割合が5モル%に満たない場合は、重合により得られる高分子皮膜の三次元網目分子構造が不足して、バリアー性が低下するため好ましくない。また、オリゴマーが50モル%を超える場合は、粘度の上昇により作業性も悪くなるので好ましくない。

オリゴマー、ビニル単量体および光重合開始剤の混合においては、通常その適用上の作業性に支障のない限り溶媒を用いずに攪拌混合するが、必要に応じて揮発性の溶媒を用いてもよい。

次に、この組成物の薄膜層を成形物の表面に形成させるには、例えば該組成物中へ成形物を

浸漬して引き出す浸漬塗り、グラビアロール、エアスプレー、スプレー、ロールコーター、刷毛などで塗布する方法がある。

本発明における組成物の硬化エネルギー源として使用する紫外線とは、光学的に活性な電磁波で通常200mμ~500mμの範囲の電磁波を含むものである。この紫外線発生源としては、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、紫外線蛍光灯、炭素アーク灯などがあげられ硬化の目的にはいずれも有用であるが、硬化時間の短縮できる点では高圧水銀灯が好ましい。上記紫外線発生源を、1種または2種以上組合せて使用することができる。また、紫外線照射時間は、組成物の種類、組成物に含まれる光重合開始剤および増感剤の含有量、照射に用いる光源の種類および出力、光源から被塗物表面までの距離などによつて異なるが、これらを条件調節することによつて1分間以内、好ましくは数秒程度で完了させることができる。

以上、本発明によれば、オリゴマー、ビニル

単量体および光重合開始剤とからなる組成物を光重合し、生成する高分子皮膜の三次元網目分子構造化により成形物の表面を改質し、ガスバリアー性を向上するとともに耐熱性、耐スクラッチ性、表面平滑性および帯電防止性を付与することができる。

以下、実施例をあげて本発明をさらに詳細に説明する。なお、実施例の試験法は次の通りである。

- (1) 酸素透過量 気体透過性試験機(Modern Controls 社製 OXTRAN-100)により等圧測定方式で測定。
- (2) ヘイズ JISK 6714
- (3) グロス ASTM D2457
- (4) ヒートシール耐熱 熱板シーラーで塗膜面から圧力2kg/cm²で2秒間熱プレスし、収縮または溶融しない最高温度を表示した。
- (5) 耐スクラッチ性 荷重100gの鉛筆画線による跡残り性を鉛筆の硬度で示す(NEMA方式)。

実施例1~3

ビスフェノール A ジグリシジルエーテル（商品名シエルエビコート #1001）にアクリル酸を反応させたエポキシアクリレート（平均分子量 1000）、（以下、PEDA という）とヒドロキシエチルアクリレートを表-1に示す各割合としこの混合物の合計重量の2重量%に相当する量のベンゾインイソプロピルエーテルを各々加えたものを30分間機械的に攪拌混合して光硬化性組成物を調製した。

次に、厚さ30 μ の低密度ポリエチレン（密度=0.919）、（以下LDPEという）フィルムを表面をコロナ放電処理して表面張力を37 dyne/cmとした表面に、上記の光重合性組成物を厚さ35 μ になるように塗布し、高圧水銀灯（80W/cm）で高さ10cmの位置より紫外線を30秒間照射して硬化した。得られたフィルムの酸素透過量を表-1に示した。

実施例4~6

実施例1において、ヒドロキシエチルアクリレートに代りネオペンチルグリコールジアクリ

レートを用いたこと、また PEDDA に代りポリエチレングリコールとトリレンジイソシアネートを反応させたものをヒドロキシエチルアクリレートで処理して調製したポリエーテル系のポリウレタンジアクリレート（平均分子量3000）、（以下 PUDA という）または無水フタル酸とジエチレングリコールより作られたポリエステルにアクリル酸を反応させて調製したポリエステルジアクリレート（平均分子量1000）、（以下 PSDA という）を表-1に示す割合で用いた以外は同様にして光硬化性組成物の調製、塗布および紫外線照射を行い、その結果を表-1に併記した。

比較例1

ヒドロキシエチルアクリレートを単独で用いた場合について、実施例1と同様に光硬化性組成物の調製、塗布および紫外線照射を行い、その結果を表-1に併記した。

比較例2

ポリブタジエンジアクリレート（平均分子量

2500）、（以下 PBDA という）およびネオペンチルグリコールジアクリレートを表-1に示す割合で用いた以外は、実施例1と同様に光硬化性組成物の調製、塗布および紫外線照射を行い、その結果を表-1に併記した。

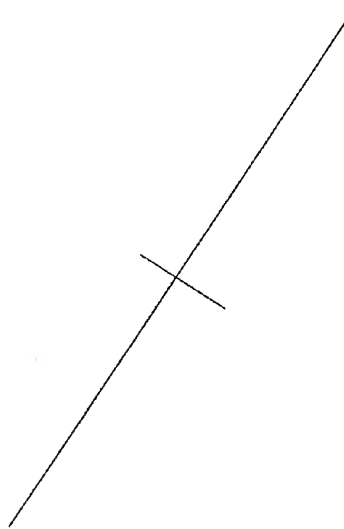


表 - 1

	オリゴマー		ビニル単量体		酸素透過量 at 23℃ (ml/m ² /24 hr)
	名 称	モル%	名 称	モル%	
実施例 1	P B D A	29.4	ヒドロキシエチルアクリレート	70.6	18
" 2	"	12.2	"	87.8	88
" 3	"	10.4	"	89.6	140
" 4	"	27.1	ネオペンチルグリコール ジアクリレート	72.9	20
" 5	P S D A	27.1	"	72.9	280
" 6	P U D A	12.6	"	87.4	330
比較例 1	— —	—	ヒドロキシエチルアクリレート	100	1120
" 2	P B D A	19.4	ネオペンチルグリコール ジアクリレート	80.6	2800

実施例 7 ~ 10

実施例 1 において、ビニル単量体およびその配合割合を表 - 2 に示すようなものを用いた以外は、同様にして光硬化性組成物の調製、塗布および紫外線照射を行い、その結果を表 - 2 に示した。

なお、参考のために実施例 1 で用いた LDPE フィilm と同じものについて処理を施さないで同様の試験を行い、その結果を表 - 2 に併記した。

表 - 2

	オリゴマー		ビニル単量体		酸素透過量 at 25°C ($\text{ml}/\text{m}^2/24\text{hr}$)	ヘイズ (%)	グロス (%)	ヒートシール耐熱 (°C)	耐スクラッチ性 (鉛筆硬度)
	名称	モル%	名称	モル%					
実施例 7	PEDA	17.2	ヒドロキシエチル アクリレート	82.8	1.2	2.1	150	180	2H<
" 8	"	17.2	アクリロニトリル	82.8	1.2	1.6	140	180	2H<
" 9	"	12.2	"	87.8	2.2	—	—	—	—
" 10	"	17.2	n-ブチル アクリレート	82.8	2.6	1.7	120	180	2H<
参考例	未処理の LDPE フィルム (ベースフィルム)				4,000	3.5	117	溶融 (120°C)	H>

実施例 11~13

実施例 1 において、LDPE フィルムに代り厚さ 30 μ の高密度ポリエチレン (密度 = 0.955) (以下 HDPE という) フィルム、厚さ 30 μ の未延伸ポリプロピレン (以下 CPP という) フィルムおよび厚さ 30 μ 延伸ポリプロピレン (以下 OPP という) フィルムを用いた以外は同様にして光重合性組成物の塗布および紫外線の照射を行いその結果を表 - 3 に示した。

表 - 3

	フィルムの種類	酸素透過量 at 25°C ($\text{ml}/\text{m}^2/24\text{hr}$)
実施例 11	HDPE フィルム	1.1
" 12	CPP "	1.3
" 13	OPP "	8

実施例 14

PEDA 18.7 モル%、ポリエチレングリコールジアクリレート (平均分子量 350) 28.2

モル%ジメチルアミノエチルメタクリレート 53.1 モル%およびこの混合物の合計重量の 2 重量%に相当するベンゾインイソプロピルエーテルとを 30 分間機械的に攪拌混合して光重合性組成物を調製した。

次に、厚さ 3.5 mm の HDPE (密度 = 0.953) 製 20 \times 細口円筒状の瓶 (表面積 0.37 m^2) の表面をガス焰処理して表面張力を 40 dyne/cm とした表面に、上記の光重合性組成物を刷毛塗りして、厚さ 20 μ および 40 μ のものをそれぞれ作成した。この塗装した瓶に高圧水銀灯で周囲 10 cm の位置から紫外線を 30 秒間照射して硬化塗膜を形成させた。

得られた硬化塗膜は柔軟性があり、かつポリエチレン瓶にもよく接着し、瓶の変形にもよく耐えるものであつた。

このような処理を施した瓶に 20 \times の日石ゴールドガンリン (商品名) を充填密栓して 50°C、50% RH の恒温恒湿室に置き、瓶の重量の経時変化からガンリンの透過性を調べた。試

験期間は14日間で、この間のガソリンの減量はいずれの瓶においても直線的に進行した。平均のガソリン透過量および耐スクラッチ性を表-4に示した。

なお、参考のために実施例14で用いたポリエチレン瓶と同じものについて処理を施さないで同様の試験を行いその結果を表-4に併記した。

表 - 4

	塗装膜厚 (μ)	ガソリン透過量 ($g/m^2/24\text{ hr}$)	耐スクラッチ性 (鉛筆硬度)
実施例 14	20	9.8	3 H
	40	2.7	3 H
参考例	—	27.6	H B

代理人 内 田 明
代理人 萩 原 亮 一